

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**  
(11) **DE 3435182 C2**

(51) Int. Cl. 5:

**A61C 13/083**

A 61 K 6/02

C 04 B 41/85

A 61 C 5/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Unicnspriorität: (32) (33) (31)

26.01.84 JP P 11034/84

(73) Patentinhaber:

G-C Dental Industrial Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat.; Schön, A.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.;  
Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

(72) Erfinder:

Ohi, Nobukazu, Fuchu, Tokio/Tokyo, JP; Ohno, Koji;  
Kamohara, Hiroshi, Tokio/Tokyo, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 30 15 529 A1

DE 28 44 959 A1

DE 26 03 860 A1

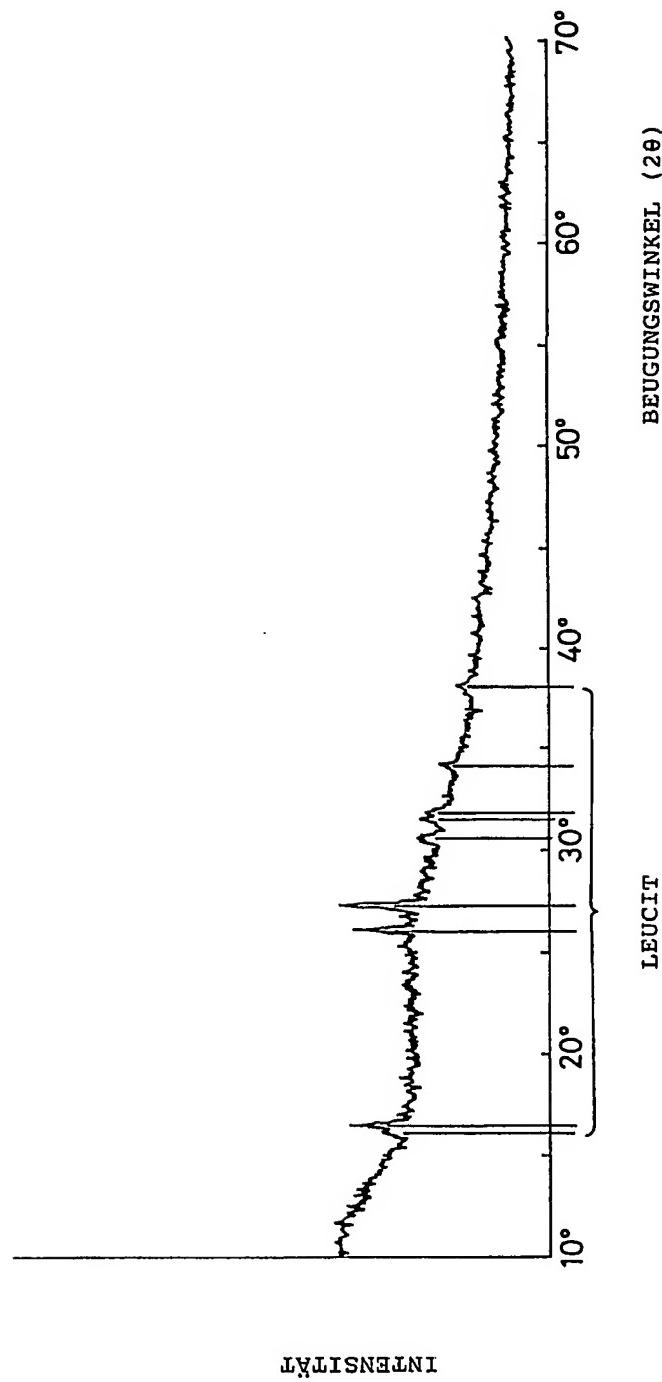
(54) Verfahren zum Verfestigen von Zahnersatzmaterial

**DE 3435182 C2**

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer: DE 34 35 182 C2  
Int. Cl.<sup>5</sup>: A 61 C 13/083  
Veröffentlichungstag: 3. Januar 1991

RÖNTGENBEUGUNGSBILD



# DE 34 35 182 C2

## Beschreibung

Die Erfindung geht aus von dem im Oberbegriff des Patentspruchs 1 angegebene Verfahren zum Verfestigen von Zahnersatzmaterial und umfaßt verfestigtes Zahnersatzmaterial nach Anspruch 4.

5 In der Zahnheilkunde werden verschiedene Zahnersatzmaterialien zur Instandsetzung von Löchern und Lücken nach der medizinischen Behandlung eines Schadens in einem natürlichen Zahn und dergleichen verwendet.

10 So ist zum Beispiel ein Zahnersatzmaterial, das dadurch gewonnen ist, daß ein Zahndelegierungsubstrat als Abdeckformkörper, der nach einer Formgießmethode hergestellt ist, mit einem Dentalporzellan beschichtet und gebrannt wird, das bei 800°C bis 1000°C an Metallmaterial aufgeschmolzen wird (das Zahnersatzmaterial kann im folgenden als "an eine Metallkrone aufgeschmolzenes Dentalporzellan" bezeichnet werden), ist nicht nur chemisch stabil, sondern besitzt auch eine Transluzenz und einen Farbton, die mit einem natürlichen Zahn gut übereinstimmen, so daß dieses Material bisher weit verbreitete Anwendung gefunden hat.

15 Wird jedoch ein derartiges Zahnersatzmaterial im Mund des Patienten eingesetzt und fixiert und externen Kräften, zum Beispiel durch Kauen und dergleichen, ausgesetzt, so bricht oftmals dessen Beschichtung. Zur Lösung dieses Problems wurden verschiedene Versuche zur Verminderung der auf das Schichtmaterial ausgeübten externen Kräfte unternommen in bezug auf spezielle Formgebung. Um aber ein natürliches Gefühl zu verleihen, wenn Zahnersatzmaterial in den Mund eingesetzt wird oder um den ästhetischen Gefühl einer davon betroffenen Person Rechnung zu tragen, erweist es sich als wünschenswert, die Festigkeit des Schichtmaterials 20 al des Zahnersatzmaterials aufbauenden Materials selbst zu verbessern, um dadurch die durch die externen Kräfte verursachte Bruchgefahr zu verhindern, ohne die natürliche Form des Zahnersatzmaterials zu beeinträchtigen. Im Hinblick darauf wurden verschiedene Versuche bezüglich der Zusammensetzung des auf das Metallmaterial aufgeschmolzenen und als Rohmaterial für das angegebene Schichtmaterial verwendeten Dentalporzellans unternommen, die jedoch noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen führten. Wenn zum Beispiel 25 ein Kristall eines hochreinen Aluminiumoxids in einem auf Metallmaterial aufgeschmolzenen Dentalporzellan enthalten ist, wird zwar die Festigkeit verbessert, gleichzeitig jedoch eine starke Trübung hervorgerufen, wodurch der einem natürlichen Zahn entsprechende Farbton verloren geht. Auf dem Gebiet der Zahnersatzbehandlung besteht daher nach wie vor ein Bedürfnis nach einem Verfahren zum weitreichenden Verfestigen des Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials unter Beibehaltung der Transluzenz und des Farbtones wie in einem 30 natürlichen Zahn, ohne daß man zu einer unnatürlichen Formgebung Zuflucht nehmen muß.

35 Die DE 30 15 529 A1 zeigt ein Verfahren zum Verbessern der mechanischen Festigkeit von Zahnporzellan um die Zug- und Biegefestigkeit oder Oberflächenschicht von Zahneramiken durch chemische Härtung zu erhöhen, indem ein Austausch von Na-Ionen des Zahnporzellans durch Eintauchen in ein Bad aus geschmolzenem Alkalialz mit größerem Alkaliionen erfolgt. Allerdings kommen bei einem solchen Verfahren nur schmelzbare Salze mit relativ niedrigem Schmelzpunkt in Frage, da ja diese Hitzebehandlung unterhalb der Deformationstemperatur des Zahnes erfolgen muß. Daher kommt praktisch nur Kaliumnitrat oder ein Gemisch aus  $K_2SO_4$  oder  $KCl$  in Frage.  $KCl$  schmilzt zwar bei 772°C, siedet aber bei 1413°C und sublimiert auch.  $KNO_3$  zerfällt schon bei Rotglut zu  $KNO_2$  und  $O_2$  und bei höheren Temperaturen werden Stickoxide und Peroxid gebildet. Dies ist arbeitsökologisch bedenklich und das Verfahren ist wegen der Notwendigkeit, Spezial-Edelmetall-40 schmelztiegel und spezielle Sauerstoff-Acetylenbrenner zu verwenden, außerordentlich erschwert.

45 Es wurde nun gefunden, daß man auch unterhalb dem Schmelzpunkt des zur Härtung verwendeten anorganischen Salzes eine Härtung des Schichtmaterials durchführen kann, wenn man dieses mit speziellen Salzen bei Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden anorganischen Salzes behandelt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Verfestigen von Zahnersatzmaterial zu schaffen, mit dessen Hilfe nach der Bildung eines Schichtmaterials für ein Zahnersatzmaterial das Schichtmaterial leicht und sicher ohne Anwendung einer speziellen Vorrichtung verfestigt werden kann, ohne daß man das Härtungsmittel schmelzen muß, und ein entsprechend verfestigtes Zahnersatzmaterial anzugeben.

50 Die Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale und hinsichtlich des verfestigten Zahnersatzmaterials durch die im Anspruch 4 angegebenen Merkmale gelöst.

55 Die beigeigefügte Figur veranschaulicht die Erfindung und zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm des mit Metallmaterial verschmolzenen Dentalporzellans, das zur Herstellung des Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials dient und in den Beispielen zum Einsatz gelangte.

60 Beim erfundengemäß zu verfestigenden Zahnersatzmaterial handelt es sich um ein Zahnersatz- bzw. reparaturmaterial, das aus einem an eine Metallkrone geschmolzenen Dentalporzellan besteht und durch Beschichten und Brennen eines Dentalporzellans, das an Metallmaterial an der Oberfläche eines Zahndelegierungsubstrats bei 800°C bis 1000°C geschmolzen ist, gewonnen wurde. Erfundengemäß kann die Verfestigung unabhängig von der Form des Zahnersatzmaterials, das zum Beispiel als einzelne Krone, als Brücke und dergleichen vorliegen kann, bewirkt werden. Das eingesetzte Zahndelegierungsubstrat hat demzufolge einen oberhalb der angegebenen Brenntemperatur liegenden Schmelzpunkt und besitzt in der Regel einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $10 \times 10^{-5}/^{\circ}C$  bis  $20 \times 10^{-5}/^{\circ}C$ . Um sicherzustellen, daß nicht nur das Schichtmaterial, welches durch Brennen des an Metallmaterial an der Oberfläche des Zahndelegierungsubstrats angeschmolzenen Dentalporzellans hergestellt ist, einen gewünschten Farbton hat, sondern daß auch das Zahndelegierungsubstrat einen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, der praktisch gleich dem angegebenen, im Bereich von  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  bis  $20 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  liegenden Wärmeausdehnungskoeffizienten ist, um dadurch zu verhindern, daß 65 das Schichtmaterial bricht aufgrund eines Unterschiedes im Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem Zahndelegierungsubstrat und dem Schichtmaterial während des Erhitzens oder Abkühlens, wird das an Metallmaterial aufgeschmolzene Dentalporzellan in solcher Weise hergestellt, daß es eine spezielle Zusammensetzung aufweist und Lecit enthält, wie im folgenden erläutert wird.

DE 34 35 182 C2

Das an Metallmaterial aufgeschmolzene Dentalporzellan enthält als Hauptrohmaterial Kalifeldspat oder ein Gemisch aus Kalifeldspat und Quarz und zu seiner Herstellung wird diesem Rohmaterial ein Zusatzstoff wie K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, BaO, usw. zugesetzt und das ganze sodann aufgeschmolzen zur Bildung eines niedrigschmelzenden Silicatglases, worauf erneut zwei- oder dreimal bei niedrigeren Temperaturen hitzebehandelt wird, um Leucit zu bilden. Leucit besitzt die Formel K<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4SiO<sub>2</sub> und hat einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizient und wenn daher der Gehalt an Leucit eingestellt wird, kann der Wärmeausdehnungskoeffizient des am Metallmaterial geschmolzenen Dentalporzellans an denjenigen des Dentallegierungssubstrats angepaßt werden. Da ferner der Leucit praktisch den gleichen Refraktionsindex wie ein Glas besitzt, wird die Transluzenz oder Lichtdurchlässigkeit in keiner Weise gehindert, obwohl der Leucit in dem Glas gebildet wird. Der Leucit kann durch Aufschmelzen von Kalifeldspat erhalten werden. Wird das an Metall angeschmolzene Dentalporzellan nur aus dem Hauptrohmaterial hergestellt, so hat das erhaltene Porzellan einen höheren Schmelzpunkt von etwa 1300°C. Es wird daher ein Zusatzstoff wie K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, BaO, und dergleichen dem Hauptrohmaterial zugefügt, das Gemisch wird bei einer hohen Temperatur (1200°C bis 1300°C) gesintert zur Erzielung eines nicht-kristallinen Pulvers und das nicht-kristalline Pulver wird sodann zwei- oder dreimal bei einer niedrigeren Temperatur (700°C bis 1000°C) hitzebehandelt, um dadurch das Leucit auszufällen. Der Schmelzpunkt des am Metallmaterial aufgeschmolzenen Dentalporzellans wird auf diese Weise so weit erniedrigt, daß es bei der oben angegebenen Brenntemperatur (800°C bis 1000°C) gebrannt werden kann. Durch die Hitzebehandlung nach der Zugabe des Zusatzstoffes in der angegebenen Weise kann der Wärmeausdehnungskoeffizient des Schichtmaterials, das aus dem am Metallmaterial angeschmolzenen Dentalporzellans erhalten wurde, eingestellt werden. Insbesondere Na<sub>2</sub>O ist ein wichtiger Zusatzstoff zur Erzielung eines Wärmeausdehnungskoeffizienten, der für das Dentallegierungssubstrat geeignet ist. In der Regel liegt Na<sub>2</sub>O als Verunreinigung in Kalifeldspat vor und demzufolge enthält das an Metallmaterial angeschmolzene Dentalporzellan im allgemeinen Na<sub>2</sub>O, selbst wenn Na<sub>2</sub>O nicht speziell als Zusatzstoff zugegeben wurde.

Das Zahnersatzmaterial, das ein Schichtmaterial enthält, welches durch Beschichten und Brennen eines Leucit und Natrium enthaltenden, an Metallmaterial an der Oberfläche eines Dentallegierungssubstrats aufgeschmolzenen Porzellans gewonnen wurde, wird erfundungsgemäß wie folgt verfestigt. Eines oder mehrere anorganische Salze, ausgewählt aus Carbonaten, Phosphaten und Sulfaten von Rubidium und Cäsium und einem Carbonat oder Phosphat von Kalium (wobei das anorganische Salz im folgenden als "anorganisches Verfestigungs-Metallsalz" bezeichnet wird), wird auf die Oberfläche des Schichtmaterials des Zahnersatzmaterials aufgebracht, worauf das Schichtmaterial bei Temperaturen von 380°C oder höher, jedoch unterhalb dem Schmelzpunkt des anorganischen Salzes und der Deformationstemperatur des Schichtmaterials (wobei es sich um eine Temperatur handelt, bei der die Viskosität 10<sup>14.5</sup> Poise beträgt), hitzebehandelt wird. Durch diese Hitzebehandlung erfolgt ein Ionenaustausch zwischen dem Natriumion in dem Schichtmaterial des Zahnersatzmaterials (welches im folgenden einfach "Schichtmaterial" genannt wird) und dem Rubidiumion, Cäsiumion oder Kaliumion in dem anorganischen Verfestigungs-Metallsalz, das auf das Schichtmaterial aufgebracht wurde. Die Größe des Natriumions beträgt 1,9 Ångström (Å), wohingegen die Größe des Kalium-, Rubidium- bzw. Cäsiumions 2,66 Å, 2,96 Å bzw. 3,38 Å ausmacht, das heißt, daß die letztgenannten Ionen größer sind als das Natriumion. Auf der Oberfläche des Schichtmaterials wird daher aufgrund des Ionenaustausches eine Spannung erzeugt und die auf diese Weise erzeugte Spannung bleibt als eine Kompressions- oder Druckspannung erhalten, selbst nach dem Abkühlen des Schichtmaterials, wodurch das Verfestigen des Schichtmaterials, das heißt, die Verfestigung des Zahnersatzmaterials, bewirkt wird. Obwohl auch ein Lithiumion dem Ionenaustausch mit dem Natriumion unterliegt, kann es, da es eine Größe von 1,2 Å besitzt und somit kleiner ist als das Natriumion, keine Druckspannung hervorrufen. Das Lithiumion ist daher erfundungsgemäß nicht verwendbar.

Zum Durchführen des Verfahrens der Erfindung wird die Hitzebehandlung zur Ablagerung eines anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, welches ein einen derartigen Verfestigungseffekt bewirkendes Ion enthält, auf der Oberfläche eines Schichtmaterials bei einer Temperatur von 380°C oder höher durchgeführt, wobei ein Ionenaustausch weitgehend bewirkt werden kann und durch die Hitzebehandlung bei einer Temperatur, die niedriger ist als der Schmelzpunkt des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, das heißt, im nicht-aufgeschmolzenen Zustand desselben. Zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens ist eine organische Verbindung als Verbindung, die einen derartigen Verfestigungseffekt bewirkendes Ion enthält, nicht verwendbar, da sich eine derartige Verbindung offensichtlich bei Temperaturen von 380°C oder höher zersetzen würde.

Bei dem zum Durchführen des erfundungsgemäßen Verfahrens verwendbaren anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes handelt es sich daher um ein Carbonat, Phosphat oder Sulfat von Rubidium oder Cäsium oder ein Carbonat oder Phosphat von Kalium. Typische geeignete derartige Salze sind zum Beispiel Rubidiumcarbonat (F. = 837°C) und Kaliumcarbonat (F. = 891°C). Verwendbar sind ferner auch Rubidiumsulfat (F. = 1060°C), Cäsiumsulfat (F. = 1010°C), Kaliumsulfat (F. = 1069°C), Kalium-tert.-phosphat (F. = 1340°C) und Kaliumpyrophosphat (F. = 1100°C). Ferner kann ein derartiges anorganisches Verfestigungs-Metallsalz entweder für sich allein oder als Gemisch aus zwei oder mehreren derartigen Salzen zum Einsatz gelangen.

Zum Aufbringen des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes auf das Schichtmaterial des Zahnersatzmaterials wird das anorganische Verfestigungs-Metallsalz in einer Beschichtungslösung wie Wasser oder einem Öl gelöst oder dispergiert, worauf gewünschtenfalls eine kleine Menge eines organischen Bindemittels als Hilfsmittel zur Förderung der Ablagerung zugegeben wird unter Bildung einer Lösung oder Aufschlämmung (so werden zum Beispiel 90 g Kalium-tert.-phosphat in 100 ml Wasser gelöst und 1 g Gummi arabicum wird außerdem zugesetzt), und die erhaltene Lösung oder Aufschlämmung wird auf das Schichtmaterial in einer Trockenschichtstärke von 2 bis 5 mm aufgesprüht oder anderweitig aufgebracht, worauf das erhaltene Schichtmaterial vorerhitzt wird, um es in solcher Weise zu trocknen, daß die aufgebrachte Flüssigkeit kein rasches Sieden oder dergleichen während der die Verfestigung bewirkenden Hitzebehandlung verursacht.

# DE 34 35 182 C2

Das durch Ablagerung des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes auf dem Schichtmaterial gewonnene Zahnersatzmaterial wird bei Temperaturen von 380°C oder darüber hitzebehandelt. Bezuglich der Hitzebehandlungstemperatur ist festzustellen, daß ein größerer Effekt bei Erhöhung der Temperatur erzielt wird, wenn die Temperatur niedriger ist als der Schmelzpunkt des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes. Andererseits

- 5 wird dann, wenn die Temperatur höher ist als die Deformations- oder Formänderungstemperatur des Schichtmaterials, das durch Brennen des am Metallmaterial geschmolzenen Dentalporzellans gebildet ist, eine Kompressions- und Druckspannung auf der Oberfläche des Schichtmaterials nicht erzeugt, obwohl der Ionenaustausch durch die Hitzebehandlung stattfindet, oder trotz der Ausbildung einer gewissen, wenn auch abgeschwächten Druckspannung ist diese so gering, daß die angestrebte Verfestigung nicht in ausreichendem Maße erzielt  
10 werden kann. Die angewandte Hitzebehandlungstemperatur beträgt daher 380°C oder mehr, ist jedoch niedriger als der Schmelzpunkt des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes und die Deformationstemperatur des Schichtmaterials. Die Hitzebehandlungszeit ist in der Regel ausreichend innerhalb des Bereiches von 5 Minuten bis 60 Minuten, jedoch erweist sich auch eine längere Zeitspanne als 60 Minuten als akzeptabel. Als Apparatur für die Hitzebehandlung ist keine spezielle Vorrichtung erforderlich und ein elektrischer Ofen, wie er von  
15 Zahntechnikern üblicherweise verwendet wird, ist verwendbar.

Das wie angegeben behandelte Schichtmaterial wird durch Abkühlen fertiggestellt und gewünschtenfalls mit Wasser oder anderweitig gewaschen. Auf diese Weise wird erfundungsgemäß ein verfestigtes Schichtmaterial gewonnen.

- Das erfundungsgemäße Verfahren ermöglicht eine weitgehende Verfestigung eines Schichtmaterials durch  
20 Aufbringen auf dasselbe eines anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, das wie angegeben Rubidium, Cäsium oder Kalium enthält, und einen Schmelzpunkt von 380°C oder höher besitzt, und durch anschließende Hitzebehandlung des Schichtmaterials bei Temperaturen von 380°C oder höher, jedoch zumindest niedriger als dem Schmelzpunkt des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, um auf diese Weise einen Ionenaustausch des anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes mit Natriumionen des Schichtmaterials im nicht-aufgeschmolzenen  
25 Zustand des anorganischen Metallsalzes zu bewirken. Als vorteilhaft erweist sich ferner, daß das auf diese Weise erhaltenen verfestigte Schichtmaterial daran gehindert wird, daß das aufgebrachte anorganische Verfestigungs-Metallsalz vom Schichtmaterial beim Aufschmelzen und Verflüssigen absfällt oder fortbewegt wird, und selbst eine geringe Menge an angewandtem anorganischem Verfestigungs-Metallsalz trägt in wirksamer Weise zum  
30 Ionenaustausch bei, wodurch die Verwendung eines anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes mit guter Effizienz ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil liegt darin begründet, daß das erfundungsgemäße Verfahren durch einfache Hitzebehandlung nach der Ablagerung durch Besprühen oder Beschichten durchführbar ist, ohne daß es notwendig ist, eine spezielle Vorrichtung zu verwenden.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung im Zusammenhang mit der beigefügten Zeichnung.

- 35 Damit das in den Beispielen und Vergleichsbeispielen eingesetzte Schichtmaterial für Kompressions- und Biegetests brauchbar ist, wurde ein Prüfling mit einer Ausgestaltung, die sich für diese Testmethoden eignet, hergestellt durch Brennen eines am Metallmaterial angeschmolzenen Dentalporzellans ohne Verwendung eines Dentallegierungssubstrats (dieser Prüfling wird der Einfachheit halber im folgenden als "Schichtmaterial" bezeichnet).
- 40 Das verwendete, am Metallmaterial angeschmolzene Dentalporzellan enthielt Leucit (Gehalt: 30 Gew.-%), wie das der beigefügten Figur zu entnehmende Verhältnis Intensität/Beugungswinkel zeigt, hatte einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  und eine Deformationstemperatur von 580°C, und wies die folgende chemische Zusammensetzung auf:

45	SiO <sub>2</sub>	62 Gewichtsprozent (Gew.-%)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17 Gewichtsprozent (Gew.-%)
	K <sub>2</sub> O	10 Gewichtsprozent (Gew.-%)
	Na <sub>2</sub> O	6 Gewichtsprozent (Gew.-%)
50	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 Gewichtsprozent (Gew.-%)
	andere Komponenten	1 Gewichtsprozent (Gew.-%)

Das an Metallmaterial aufzuschmelzende Dentalporzellan wurde mit Wasser gemischt unter Bildung einer Aufschlämmung. Die Aufschlämmung wurde sodann in eine Formschablone zur Formgebung eingefüllt und bei  
55 etwa 920°C gebrannt, worauf durch entsprechende Korrektur eine vorbestimmte Ausgestaltung geschaffen wurde. Das erhaltene Material wurde ferner bei 940°C gebrannt, um ein Schichtmaterial mit einer Transluzenz und einem Farnton wie in einem natürlichen Zahn zu erhalten. Das dabei gebildete Material wurde in den Beispielen und Vergleichsbeispielen eingesetzt. Auf dieses Schichtmaterial wurde ein Aufschlämmungsgemisch aus einem anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes und einem pflanzlichen Öl aufgebracht, anschließend  
60 wurde vorerhitzt, um das pflanzliche Öl zu verflüchtigen und dadurch wurde ein Schichtmaterial erzielt, in dem das anorganische Verfestigungs-Metallsalz in einer Dicke von etwa 5 mm abgelagert war.

Danach wurde eine Hitzebehandlung unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt und das überschüssige anorganische Verfestigungs-Metallsalz wurde durch Waschen mit Wasser entfernt. Auf diese Weise wurde ein verfestigtes Schichtmaterial gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren erhalten.

65 Das wie angegeben gewonnene verfestigte Schichtmaterial wurde einem Kompressionstest und einem Biegetest unterworfen zur Feststellung der diametralen Zugfestigkeit und Biegefestigkeit.

# DE 34 35 182 C2

## Beispiele 1 bis 8

Auf das wie angegeben hergestellte säulenförmige Schichtmaterial, dessen Durchmesser 8 mm und dessen Dicke 4 mm betrug, wurde jeweils ein (aus Tabelle I ersichtliches) anorganisches Verfestigungs-Metallsalz entweder für sich allein oder im Gemisch mit einem anderen (vergleiche Beispiel 6) aufgebracht und die Hitzbehandlung wurde unter den in Tabelle I angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Das säulenförmige verfestigte Schichtmaterial wurde in eine Kompressionstestvorrichtung eingesetzt und in einer Rate von 1 mm/min zur Durchmesserrichtung komprimiert, bis es gebrochen war. Die beim Bruch angewandte Belastung wurde gemessen und die diametrale Zugfestigkeit wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Diametral-Zugfestigkeit} = 2P/(\pi \cdot d \cdot l)$$

worin bedeuten:

P = die beim Bruch angewandte Belastung;

d = der Durchmesser des Schichtmaterials;

l = die Dicke des Schichtmaterials; und

$\pi$  = die Kreiszahl bzw. Kreiskonstante.

Das angegebene Verfahren zum Messen der diametralen Zugfestigkeit ist eine weitverbreitete Methode zur Messung der Festigkeit von spröden Materialien, zum Beispiel Glas, Keramikmaterialien, Beton und dergleichen, die eine hohe Festigkeit gegen die Kompressionskraft, jedoch nur eine geringe Festigkeit gegen die Zugkraft aufweisen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der unten angegebenen Tabelle I ebenfalls aufgeführt. Im verfestigten Schichtmaterial, das in jedem der Beispiele erhalten wurde, wurden die Transluzenz und der Farbton des Schichtmaterials (wie sie vor der Verfestigungsbehandlung vorlagen), welche denjenigen eines natürlichen Zahnes entsprachen, selbst nach der Verfestigungsbehandlung völlig beibehalten.

### Vergleichsbeispiel 1

Die diametrale Zugfestigkeit des gleichen Schichtmaterials wie im Beispiel 1, das jedoch keinerlei Behandlung unterworfen wurde, wurde gemessen und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

### Vergleichsbeispiele 2 und 3

Schichtmaterialien wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Hitzbehandlung 5 Minuten lang bei 600°C (Vergleichsbeispiel 2) bzw. bei 300°C (Vergleichsbeispiel 3) durchgeführt wurde. Die diametrale Zugfestigkeit der Prüflinge wurde gemessen und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

### Vergleichsbeispiele 4 und 5

Schichtmaterialien wurden in gleicher Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß das erfundungsgemäß eingesetzte anorganische Verfestigungs-Metallsalz durch Lithiumcarbonat (Vergleichsbeispiel 4) bzw. durch Lithium-tert.-phosphat (Vergleichsbeispiel 5) ersetzt wurde. Die diametrale Zugfestigkeit der Prüflinge wurde gemessen und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

## DE 34 35 182 C2

Tabelle I

	Anorganisches Verfestigungs-Metallsalz	Hitzebehandlungs-Temperatur (°C)	Zeit (min)	diametrale Zugfestigkeit (kg/cm²)
5				
Beispiel 1	Rubidiumsulfat	500	5	840
Beispiel 2	Rubidiumcarbonat	500	5	930
10 Beispiel 3	Cäsiumsulfat	500	5	800
Beispiel 4	Kaliumsulfat	500	5	750
Beispiel 5	Kaliumcarbonat	500	5	750
Beispiel 6	Rubidiumsulfat (50 Gew.-%) + Cäsiumsulfat (50 Gew.-%)	500	5	790
15 Beispiel 7	Kalium-tert.-phosphat	400	5	810
Beispiel 8	Kalium-tert.-phosphat	500	5	900
VergL.	—	—	—	530
Beispiel 1	Kalium-tert.-phosphat	600	5	650
VergL.	—	—	—	—
20 Beispiel 2	Kalium-tert.-phosphat	300	5	600
VergL.	—	—	—	—
Beispiel 3	Lithiumcarbonat	500	5	490
.VergL.	—	—	—	—
25 Beispiel 4	Lithium-tert.-phosphat	500	5	540
VergL.	—	—	—	—
Beispiel 5	—	—	—	—

Wie Tabelle I bei einem Vergleich zwischen Beispielen 1 bis 8 und Vergleichsbeispiel 1 zeigt, ist die Festigkeit der erfundungsgemäß behandelten Schichtmaterialien stark erhöht im Vergleich zu einem Schichtmaterial, das keinerlei Verfestigungsbehandlung unterworfen wurde. Ein derartiger vorteilhafter Effekt kann nicht nur durch Einsatz eines einzigen anorganischen Verfestigungs-Metallsalzes, sondern auch durch die kombinierte Verwendung zweier oder mehrerer derartiger Salze (vergleiche Beispiel 6) erzielt werden. Ferner ist ersichtlich, daß dann, wenn ein anorganisches Lithiumsalz aufgebracht und die Hitzebehandlung wie in den Vergleichsbeispielen 4 und 5 durchgeführt wurde, die Festigkeit der Schichtmaterialien überhaupt nicht verbessert wurde, wie ein Vergleich mit dem Schichtmaterial, das wie im Vergleichsbeispiel 1 keinerlei Behandlung unterworfen worden war, zeigt. Daraus ergibt sich, daß zur Verbesserung der Festigkeit des Schichtmaterials der Einsatz eines anorganischen Salzes von Rubidium, Cäsium oder Kalium erfundungswesentlich ist.

Ein Vergleich der Beispiele 7 und 8 und des Vergleichsbeispiels 1 sowie der Vergleichsbeispiele 2 und 3 zeigt ferner, daß dann, wenn die Hitzebehandlungsstemperatur höher als 580°C, bei der es sich um die Deformationstemperatur des Schichtmaterials (das heißt, des an Metallmaterial aufgeschmolzenen Dentalporzellans) handelt, oder niedriger als 380°C ist, der Grad der Verbesserung gering und unzureichend zur Erzielung der angestrebten Verfestigung ist, obwohl im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1, in dem keinerlei Behandlung erfolgt, die Festigkeit aller Schichtmaterialien verbessert war. Um daher die Festigkeit des Schichtmaterials hochgradig zu verbessern, muß die Hitzebehandlungsstemperatur 380°C oder mehr betragen, jedoch niedriger sein als die Deformationstemperatur des Schichtmaterials.

## Beispiele 9 bis 11

50 Ein rechtwinkliges, in Form von parallelen Röhren ausgestaltetes Schichtmaterial mit einer Länge von 25 mm, einer Breite von 7 mm und einer Dicke von 3 mm, wurde in der oben angegebenen Weise hergestellt. Auf dieses Schichtmaterial wurde Kalium-tert.-phosphat als anorganisches Verfestigungs-Metallsalz aufgebracht und das erhaltene Schichtmaterial wurde bei 500°C während 5 Minuten, 10 Minuten bzw. 20 Minuten hitzebehandelt.

Das erhaltene verfestigte rechtwinklige, in Form von parallelen Röhren ausgestaltete Schichtmaterial wurde 55 einem Biegetest unterworfen mit Hilfe einer Dreipunkt-Biegebeanspruchung bei einer Spannweite von 20 mm. Der Biegetest wurde durchgeführt durch Erhöhung der Belastung bis zum Bruch des Schichtmaterials. Die beim Bruch angewandte Belastung wurde gemessen und die Biegefesteitkigkeit wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$60 \text{ Biegefesteitkigkeit} = 3P \cdot L / (2b \cdot d^2)$$

worin bedeuten:

P = die beim Bruch angewandte Belastung;

65 L = die Spannweite;

b = die Breite; und

d = die Dicke.

# DE 34 35 182 C2

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

## Vergleichsbeispiel 6

Das gleiche Schichtmaterial, das in Beispiel 9 verwendet wurde, das jedoch keinerlei Behandlung unterworfen worden war, wurde in gleicher Weise wie im Beispiel 9 einem Biegetest unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II ebenfalls aufgeführt.

Tabelle II

	Hitzebehandlungszeit (min)	Biegefestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	
Beispiel 9	5	1600	15
Beispiel 10	10	1720	
Beispiel 11	20	1600	
Vergl.-Beispiel 6	—	1130	

Wie Tabelle II zeigt variiert der Verfestigungseffekt des Schichtmaterials geringfügig in Abhängigkeit von der Hitzebehandlungszeit. Eine 10minütige Hitzebehandlung führt zwar zu einer maximalen Biegefestigkeit, doch zeigen alle Beispiele einen starken Anstieg der Biegefestigkeit bei 470 kg/cm<sup>2</sup> oder mehr im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 6, bei dem keinerlei Behandlung erfolgte. Es erweist sich daher als nicht erforderlich, die Hitzebehandlungszeit genau zu steuern und in der Praxis kann eine geeignete Hitzebehandlungszeit innerhalb eines breiten Bereiches angewandt werden bei Berücksichtigung der entsprechenden Gestalt, Größe oder dergleichen des Zahnersatzmaterials.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird somit in vorteilhafter und ausreichender Weise eine Verfestigung eines Schichtmaterials von Zahnersatzmaterial erzielt unter Beibehaltung von dessen Transluzenz und Farbton.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Verfestigen von Zahnersatzmaterial durch chemische Härtung mittels anorganischer Salze durch eine Hitzebehandlung unterhalb der Deformationstemperatur des Schichtmaterials, das gewonnen wird durch Beschichten und Brennen eines an einem Metallmaterial an der Oberfläche eines Dentallegierungssubstrats aufgeschmolzenen Dentalporzellans, dadurch gekennzeichnet, daß man eines oder mehrere anorganische Salze, ausgewählt aus Carbonaten, Phosphaten und Sulfaten von Rubidium und Cäsium und einem Carbonat und Phosphat von Kalium, auf die Oberfläche eines als Schichtmaterial vorliegenden Zahnersatzmaterials, das gewonnen ist durch Beschichten und Brennen eines Leucit und Natrium enthaltenden Dentalporzellans, in Form einer Lösung oder Aufschlämmung in Wasser oder einem Öl in einer Trockenschichtstärke von 2 bis 5 mm aufbringt und zum Trocknen vorerhitzt und das erhaltene Schichtmaterial bei Temperaturen von 380°C oder höher, jedoch unterhalb des Schmelzpunktes des betreffenden anorganischen Salzes hitzebehandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Dentallegierungssubstrat mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  bis  $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  und ein auf der Oberfläche dieses Dentallegierungssubstrats durch Beschichten und Brennen aufgebrachtes Dentalporzellan mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  bis  $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  einsetzt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hitzebehandlung des als Schichtmaterial vorliegenden Zahnersatzmaterials 5 min bis 60 min lang durchführt.
4. Verfestigtes Zahnersatzmaterial, hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

1/67/5

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006753336

WPI ACC NO: 1994-137031/ 199417

Colouring ceramic surface blue, lilac or esp. pink - by treating with aq. soln. of gold salt, drying and firing at suitable temp., suitable for overall colour or pattern prodn.

Patent Assignee: BK LADENBURG GMBH GES CHEM ERZEUG (BKLA-N)

Inventor: KLEIN T; MERKENICH K; NEUMANN F; STAFFEL T

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent Application

Number Kind Date Number Kind Date Update

DE 4320072 C1 19940511 DE 4320072 A 19930617 199417 B

Priority Applications (no., kind, date): DE 4320072 A 19930617

#### Patent Details

Number Kind Lan Pg Dwg Filing Notes

DE 4320072 C1 DE 4 0

Alerting Abstract DE C1

Process treating the surface with an aq. soln. (I) of a Au salt (II) contg. 0.1-10% Au, then drying and decomposing (II) at 300-1400 deg.C. (II) is pref. AuCl<sub>3</sub> or HAuCl<sub>4</sub>. (I) contains 0.3-5.0% (II) and is applied by spraying, immersion, painting or printing. (II) is decomposed at 800-1200, esp. 1140 deg.C.

USE/ADVANTAGE - Useful in the prodn. of e.g. tiles and porcelain crockery. A pure pink colour, penetrating to a depth of ca. 0.5-2 mm, can be obtd. very easily by firing above 1000 deg.C whilst blue is obtd. at 300-400 deg.C and lilac at 400-1000 deg.C. Both patterns and overall colours can be obtd. and the nature of the ceramic material has little effect on the colour.